

# MEJORA DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS EN EL SISTEMA $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) MEDIANTE CRECIMIENTO DIRECCIONAL ASISTIDO POR LÁSER

*Sh. Rasekh, A. Madre, A. Sotelo, J. C. Diez*

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza), Dpto. de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, C/María de Luna 3, 50018-Zaragoza (España), [shrasekh@unizar.es](mailto:shrasekh@unizar.es)

**Resumen:** En este trabajo se muestran las mejoras introducidas sobre las propiedades termoeléctricas de muestras masivas con composición  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ , cuando son adecuadamente texturadas mediante un proceso de solidificación direccional asistido por láser. La composición y microestructura de las muestras han sido estudiadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Las propiedades termoeléctricas se han medido entre 50 y 650 °C mediante la determinación simultánea de la resistividad eléctrica y del poder termoeléctrico. En todos los casos, las muestras texturadas presentan apreciables mejoras en los valores del factor de potencia cuando se comparan con cerámicas sinterizadas de forma convencional mediante técnicas de estado sólido.

**Palabras clave:** óxidos termoeléctricos, cobaltitas *misfit*, propiedades termoeléctricas, solidificación direccional

## 1. INTRODUCCIÓN

Ante los problemas energéticos y medioambientales que presentan las tecnologías actuales de producción y transformación de energía, se necesita urgentemente adoptar nuevas tecnologías que utilicen las fuentes energéticas de una forma más eficiente y respetuosa con el medio ambiente [1]. La generación de energía mediante dispositivos termoeléctricos se considera como una de las formas más innovadoras y prometedoras dentro de estas nuevas tecnologías. Estos dispositivos permiten la generación de corriente eléctrica a partir de un gradiente térmico, por ejemplo aprovechando los sistemas de evacuación de gases, mediante el conocido efecto Seebeck. Además, la generación termoeléctrica destaca por su fiabilidad, asociada a la ausencia de partes móviles, lo que contribuye a que sean sistemas silenciosos.

Desde el descubrimiento de altos coeficientes Seebeck o poder termoeléctrico ( $S$ ) a temperatura ambiente en el compuesto  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [2], otras cobaltitas laminares de las familias  $\text{Ca-Co-O}$  [3],  $\text{Bi-Ca-Co-O}$  [4] y  $\text{Bi-Sr-Co-O}$  [5] han sido también objeto de diversos estudios. Su estructura cristalina está formada por capas alternas, una conductora de  $\text{CoO}_2$  (tipo  $\text{CdI}_2$ ) y una aislante (tipo sal común) [4, 6, 7]. Esta estructura posee una gran anisotropía que queda reflejada, tanto en sus propiedades eléctricas como en el crecimiento preferencial a lo largo de los planos  $ab$ , que coinciden con los planos de conducción eléctrica.

Las características termoeléctricas de un determinado material se suelen evaluar mediante un parámetro adimensional denominado *figura de mérito*,  $ZT$ . Para evaluar  $ZT$  ( $ZT = S^2T/\rho\kappa$ ) es necesario conocer el coeficiente Seebeck ( $S$ ), la temperatura de trabajo ( $T$ ), la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) y la conductividad térmica ( $\kappa$ ). Una forma sencilla de aumentar el rendimiento es aumentar la temperatura de trabajo. Esto puede hacerse utilizando elementos termoeléctricos de naturaleza

cerámica, los cuales poseen la ventaja de poseer una mayor estabilidad térmica y menor toxicidad a alta temperatura que los compuestos termoeléctricos convencionales (semiconductores y aleaciones metálicas).

Otra forma de aumentar los valores de  $ZT$  de estas cobaltitas laminares es mediante la orientación de sus granos. Algunos métodos de texturación basados en reacciones en el estado sólido, como son el forjado en caliente [8] y el crecimiento inducido por semilla (*template grain growth*) [9] han sido utilizados con éxito en materiales cerámicos. Por otra parte, también es posible obtener un buen grado de textura mediante un proceso de crecimiento direccional desde un fundido inducido mediante radiación láser [10]

En este trabajo se muestran las principales características microestructurales y termoeléctricas de muestras masivas, de composición  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ , texturadas mediante solidificación direccional flotante inducida por láser (LFZ, *laser floating zone*) bajo las mismas condiciones.

## 2. EXPERIMENTAL

Se han preparado muestras policristalinas de composición  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  mediante síntesis por estado sólido a partir de óxidos y carbonatos comerciales en forma de polvos ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) de pureza > 98%. Estos polvos, una vez pesados en las proporciones adecuadas, han sido mezclados en un molino de bolas de ágata durante 30 minutos a 300 r.p.m. Para asegurar la descomposición total de los carbonatos, la mezcla ha sido tratada térmicamente dos veces durante 12 horas, una primera a 750 °C y posteriormente, después de una molienda intermedia manual, a 800 °C. Tras el tratamiento térmico se fabricaron unas preformas cilíndricas mediante prensado isostático (~200 MPa), que se utilizaron como alimentación en el proceso de texturado mediante LFZ, en un sistema equipado con un láser

continuo de Nd:YAG ( $\lambda=1064\text{nm}$ ) y descrito anteriormente [11]. El tratamiento térmico previo es fundamental para descomponer los carbonatos de Ca y de Sr y evitar la aparición de burbujas que podrían desestabilizar el frente de solidificación en el proceso de texturado mediante LFZ al que son sometidos.

El texturado se ha realizado a una velocidad de 30 mm/h, y con una rotación relativa de 18 rpm, para contribuir a la homogeneización del fundido y mantener constante el diámetro de la barra crecida. Debido a que los materiales tratados presentan fusión incongruente, las barras crecidas presentan una mezcla de fases, apareciendo, además de las fases termoeléctricas, otras secundarias. Con este método se pueden crecer barras de más de 20 cm de longitud (limitado por las dimensiones de la cámara) con diámetros típicos del orden de 1-2 mm. Las barras crecidas fueron convenientemente cortadas para realizar las diferentes medidas y observaciones.

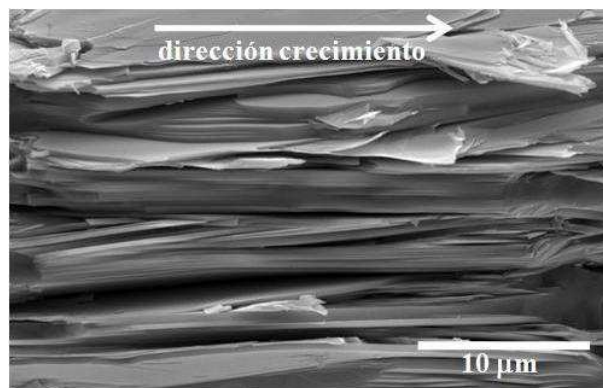
Se ha realizado difracción de rayos-X (radiación  $K\alpha$  Cu) en polvo (XRD) de las barras texturadas (polvo obtenido mediante molienda manual), para la determinación de las fases mayoritarias presentes, mediante un difractómetro Siemens Kristalloflex. La microestructura ha sido observada mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL 6000) equipado con un sistema de energía dispersiva de rayos X (EDX) para la identificación de las fases. Para ello se han preparado cortes transversales y longitudinales pulidos y superficies de fractura de ambas composiciones.

Las medidas de  $\rho$  y de  $S$  se han realizado en un sistema LSR-3 (Linseis GmbH) entre 50 y 650°C. Con estos datos se ha calculado el factor de potencia ( $PF = S^2/\rho$ ) para evaluar las características termoeléctricas de las muestras texturadas, debido a la dificultad de medir  $\kappa$  en muestras de diámetro tan pequeño.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

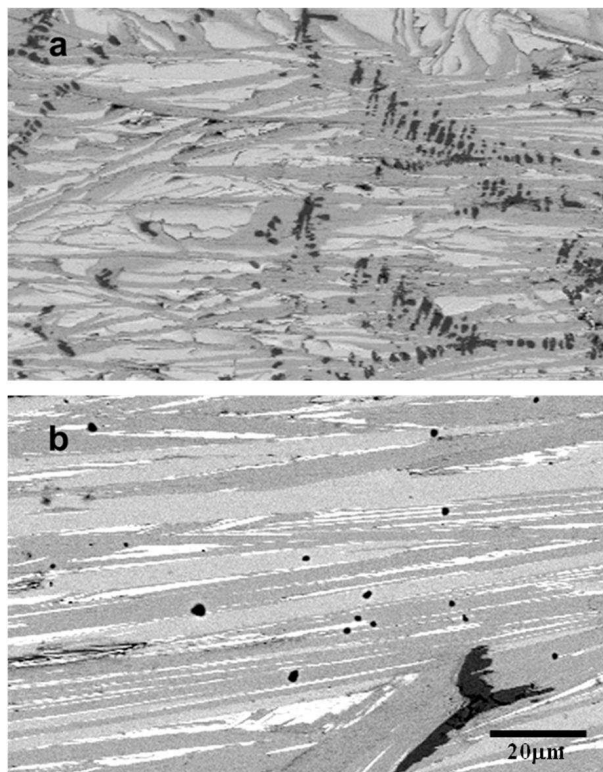
Los difractogramas de rayos X han confirmado que la fase termoeléctrica de tipo cobaltita es la mayoritaria, independientemente de que las muestras contengan Ca o Sr. En los difractogramas se pueden observar picos muy intensos para los planos ( $0\ 0\ 2l$ ), indicando que los granos tienen forma laminar con crecimiento preferencial a lo largo de los planos  $ab$ . Este hábito de crecimiento queda claramente reflejado en la microfotografía de una fractura longitudinal mostrada en la figura 1, donde la longitud de los granos excede de los 100  $\mu\text{m}$ .

La observación mediante electrones retrodispersados de las superficies longitudinales pulidas de ambas muestras texturadas (figura 2a para el Ca y figura 2b para el Sr) nos permite distinguir la presencia de varias fases, y que las muestras que contienen Sr presentan granos más grandes y mejor alineados.



**Figura 1.** Típica fractura longitudinal de una muestra crecida mediante LFZ, correspondiendo en este caso a la composición de partida  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ . Se observa claramente el apilamiento paralelo de los granos.

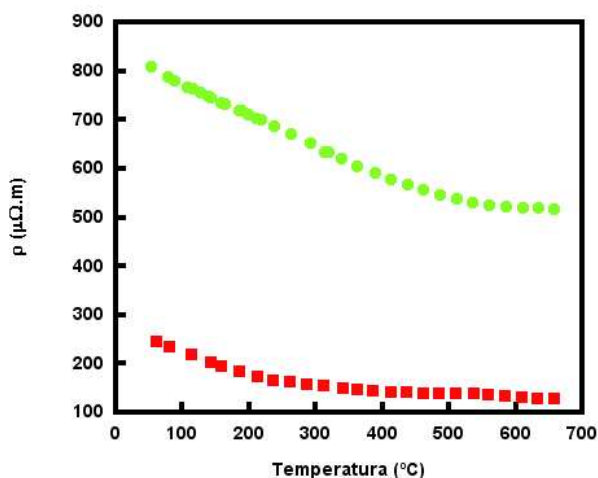
En la figura 2a (muestra de Ca) se pueden distinguir tres contrastes. El de color negro, con tamaños relativamente pequeños, comparado con las otras fases presentes en la misma muestra, presenta una morfología dendrítica y ha sido identificado como CoO mediante el análisis por medio de EDX. Las fases mayoritarias aparecen con contrastes grises. Las de un color gris más oscuro se han asociado a la cobaltita  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ , mientras que la gris más clara se ha asociado a una solución sólida de Bi-Ca-O libre de Co y que no presenta características termoeléctricas. Estas dos últimas fases aparecen con una orientación preferencial a lo largo de la dirección de crecimiento y como un apilamiento de láminas alternas.



**Figura 2.** Imágenes obtenidas mediante electrones retordispersados en una sección longitudinal pulida de las muestras texturadas, a)  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ , b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$

Por otra parte, en la figura 2b se pueden distinguir 4 contrastes diferentes. Al igual que en el caso anterior, la fase negra se ha identificado como CoO y la fase más clara (aquí de color blanco) como una solución sólida de Bi-Sr-O libre de Co, sin propiedades termoeléctricas notables. Las fases mayoritarias aparecen como contrastes grises (gris claro y gris oscuro), y su morfología indica que están bien alineadas y que aparecen como láminas alternas. Estos contrastes han sido identificados como  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  (gris oscuro) y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.3}\text{O}_y$  (gris claro), poseyendo ambas fases características termoeléctricas. A partir del análisis de las imágenes, se ha cuantificado una reducción de las fases secundarias al cambiar el Ca por el Sr, pasando de aproximadamente un 35% en volumen para las muestras de Ca a un 10% en las de Sr.

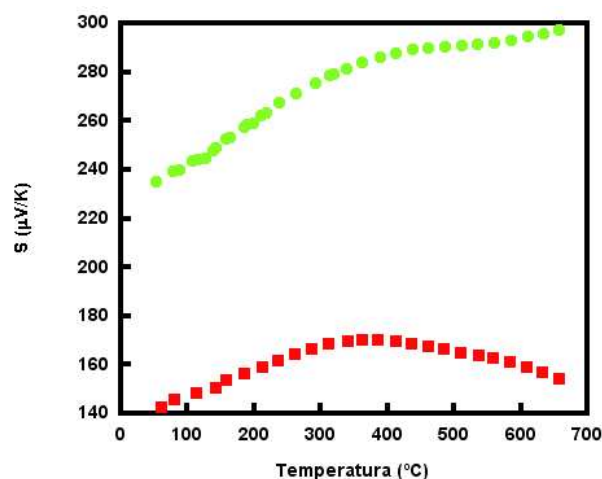
En la figura 3 se puede observar la dependencia de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para ambas composiciones. Las dos muestras presentan un comportamiento tipo semiconductor ( $dp/dT < 0$ ), más acusado para la muestra con el alcalinotérreo de menor radio iónico ( $\text{Ca}^{2+}$  frente a  $\text{Sr}^{2+}$ , ambos con coordinación 6), corroborando trabajos anteriores [7, 12]. Como ya había sido previamente observado a bajas temperaturas, el carácter metálico se hace cada vez más predominante en las propiedades de transporte eléctrico en este tipo de compuestos a medida que el radio del elemento alcalinotérreo se hace mayor [13, 14]. A pesar de la buena textura que se obtiene en estas muestras crecidas mediante LFZ, cuando se comparan los valores de resistividad eléctrica obtenidos con los de la bibliografía (a temperaturas alrededor de  $T_{\text{amb}}$ ) obtenidos en muestras sinterizadas por estado sólido, se observa que son muy similares. Este hecho contradictorio se puede explicar por la presencia de fases secundarias (35 y 10% en volumen para el Ca y el Sr respectivamente). Por el contrario, en las muestras sinterizadas adecuadamente en estado sólido, la cantidad de fases secundarias es prácticamente despreciable.



**Figura 3.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras texturadas (● Ca, ■ Sr)

En la figura 4 se ha representado la dependencia del poder termoeléctrico en función de la temperatura para

ambas muestras. El signo de S es en los dos casos positivo para todo el rango de temperaturas estudiado, por lo que el transporte eléctrico se realiza mayoritariamente por medio de huecos. Los valores que se obtienen a temperatura ambiente son mayores que los previamente publicados [6]. La interpretación hay que buscarla en el número de vacantes de oxígeno, probablemente mayor con este método de crecimiento que en muestras sinterizadas. Esta reducción en el contenido de oxígeno ha sido confirmada por medio de medidas termogravimétricas, y estimadas en 1-2% en peso. Como consecuencia se produce una reducción del Co, pasando de  $\text{Co}^{4+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ , dando lugar a un incremento en el poder termoeléctrico de acuerdo con la expresión de Koshibae [13, 15]. Este efecto ha sido previamente observado en muestras obtenidas en condiciones reductoras de  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$ , donde se ha constatado una importante presencia de vacantes de oxígeno [16]. Por otra parte, los menores valores del coeficiente de Seebeck que se encuentran para las muestras de Sr en comparación con las de Ca, confirman el carácter más metálico de las muestras que contienen Sr, tal y como se había mostrado previamente con los valores de la resistividad eléctrica.

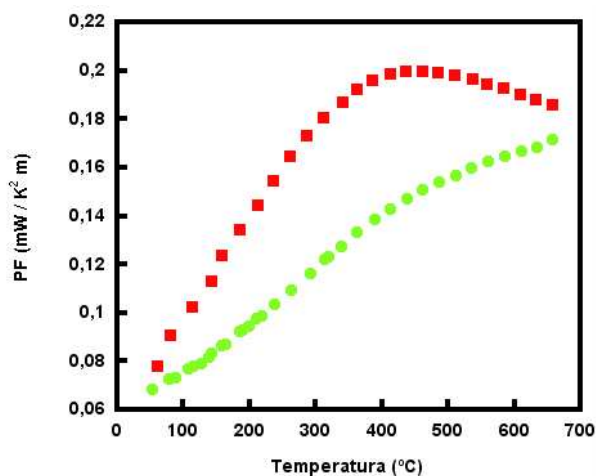


**Figura 4.** Poder termoeléctrico en función de la temperatura para las muestras texturadas (● Ca, ■ Sr)

Finalmente, y de cara a evaluar las características termoeléctricas de las muestras texturadas se ha calculado el factor de potencia. En la figura 5 se representa el PF para ambas muestras. En todo el rango de temperaturas las muestras de Sr presentan valores más altos, aunque estas diferencias se hacen menores a bajas y altas temperaturas. El máximo valor del PF se ha encontrado para una temperatura alrededor de 400-500  $^{\circ}\text{C}$  para las muestras de Sr. Cuando se comparan estos valores con los de la bibliografía, a temperaturas alrededor de  $T_{\text{amb}}$ , se encuentra que los valores del PF son mayores en estas muestras texturadas que en las muestras sinterizadas por medios clásicos. Esto es debido al incremento en los valores de S que experimentan estas muestras. Una reducción de las fases secundarias manteniendo los altos valores de S implicaría obtener unas muestras con unos mejores valores del PF. La importancia de la resistividad en el



rendimiento termoeléctrico queda reflejado en el hecho de que la muestra que presenta un mejor PF en este estudio no es aquella que presenta mayores valores de  $S$ , sino la que presenta menores valores de  $\rho$ .



**Figura 5.** Factor de potencia en función de la temperatura para las muestras texturadas (● Ca, ■ Sr)

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado una caracterización termoeléctrica y microestructural de compuestos *misfit* basados en cobaltitas  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1,8}\text{O}_x$ . Las conclusiones más importantes son:

- El método LFZ, método de crecimiento direccional desde el fundido, ha sido aplicado para crecer cobaltitas tipo *misfit* policristalinas, dando lugar a muestras con un alto grado de textura.
- Las muestras que contienen Sr presentan granos mayores y mejor alineados, así como una menor cantidad de fases secundarias.
- Los valores de  $S$  de ambas muestras son superiores a los que se han descrito previamente, siendo el aumento de la proporción  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  la causa más probable, debido al aumento de vacantes de oxígeno producida en el proceso de crecimiento LFZ.
- Los valores de  $\rho$  son similares a los descritos previamente en la literatura en muestras sinterizadas. La disminución del volumen de fases secundarias redundaría en una disminución de  $\rho$ .
- Se ha obtenido un importante aumento del PF en ambos tipos de muestras respecto de muestras sinterizadas por métodos clásicos.
- Los resultados obtenidos demuestran que el proceso LFZ es un método muy prometedor para obtener cobaltitas tipo *misfit* con propiedades termoeléctricas mejoradas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda del Gobierno de Aragón (grupos de investigación T12 y T74, proyecto PI154/08) y al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto MAT2008-00429)

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Kajikawa, T., "Approach to the practical use of thermoelectric power generation", J. Electron. Mat. 38, pp. 1083-1088, 2009.
- [2] Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K., "Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals", Phys. Rev. B 56, pp. 12685-12687, 1997.
- [3] Li, S. W., Funahashi, R., Matsubara, I., et al., "High temperature thermoelectric properties of oxide  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ", J. Mater. Chem. 9, pp. 1659-1660, 1999.
- [4] Maignan, A., Hébert, S., Hervieu, M., et al., "Magnetoresistance and magnetothermopower properties of Bi/Ca/Co/O and Bi(Pb)/Ca/Co/O misfit layer cobaltites", J. Phys.: Condens. Matter. 15, pp. 2711-2723, 2003.
- [5] Funahashi, R., Matsubara, I., Sodeoka, S., "Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  polycrystalline materials", Appl. Phys. Lett. 76, pp. 2385-2387, 2000.
- [6] Itahara, H., Xia, C., Sugiyama, J., et al., "Fabrication of textured thermoelectric layered cobaltites with various rock salt-type layers by using beta- $\text{Co}(\text{OH})_2$  platelets as reactive templates", J. Mater. Chem. 14, pp. 61-66, 2004.
- [7] Guilmeau, E., Itahara, H., Tani, T., et al., "Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$  layered cobaltites", J. Mat. Res. 20, pp. 1002-1008, 2005.
- [8] Garnier, V., Caillard, R., Sotelo, A., et al., "Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics", Physica C 319, pp. 197-208, 1999.
- [9] Seabaugh, M. M., Kerscht, I. H., Messing, G. L., "Texture development by template grain growth in liquid-phase-sintered alpha-alumina", J. Am. Ceram. Soc. 80, pp. 1181-1188, 1997.
- [10] Sotelo, A., Guilmeau, E., Madre, M. A., et al., "Fabrication and properties of textured Bi-based cobaltite thermoelectric rods by zone melting", J. Eur. Ceram. Soc. 27, pp. 13-15, 2007.
- [11] Diez, J. C., Angurel, L. A., Miao, H., et al., "Processing of textured BSCCO superconductors by laser-induced directional solidification", Supercond. Sci. Technol. 11, pp. 101-106, 1998.
- [12] Hervieu, M., Maignan, A., Michel, C., et al., "Metallicity and thermopower of the misfit cobaltite  $[\text{Bi}_2\text{Ba}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4](\text{RS})[\text{CoO}_2](2)$ ", Phys. Rev. B 67, 045112, 2003.
- [13] Maignan, A., Pelloquin, D., Herbert, Y., et al., "Thermoelectric power in misfit ceramics: Optimization by chemical substitutions", Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45, pp. 122-125, 2006.
- [14] Liu, J., Yang, H. S., Chai, Y. S., et al., "Study on the anomalous thermopower and resistivity of (Bi,Pb)-Sr-Co-O: Evidence of a narrow band contribution with Anderson localization", Phys. Lett. A 356, pp. 85-88, 2006.
- [15] Koshibae, W., Tsutsui, K., Maekawa, S., "Thermopower in cobalt oxides", Phys. Rev. B 62, 6869, 2000.
- [16] Karppinen, M., Fjellvåg, H., Konno, T., et al., "Evidence for oxygen vacancies in misfit-layered calcium cobalt oxide  $[\text{CoCa}_2\text{O}_3](\text{q})\text{CoO}_2$ ", Chem. Mater. 16, pp. 2790-2793, 2004.